

Lösungen wieder PbJ_2 -Kristalle sind, d. h. kleine Scheibchen eines optisch einachsigen Kristalls, dessen optische Achse senkrecht zur Fläche dieser Scheibchen steht.

Beim Fließen werden sich diese Scheibchen parallel der Flußrichtung stellen. Die optische Achse kommt dann in einer Fläche senkrecht zur Flußrichtung. Es ist klar, daß eine Wassersäule mit diesen derart gerichteten Teilchen optisch aktiv sein muß und zwischen gekreuzten Nicols nur dann das Licht vollkommen ausgelöscht wird, wenn ihre Achse in eine der Polarisations Ebenen der Nicols fällt; gerade wie wir das bei dem PbJ_2 -Sol beobachtet haben.

HgCl -Lösungen, aus NaCl und etwas angesäuertem HgNO_3 in derjenigen Verdünnung gemischt, daß die Endlösung 0,001 Mol HgCl im Liter enthielt, ergaben eine schöne seiden glänzende Suspension von HgCl -Nadeln von etwa $10\ \mu$ Länge. Diese Kristalle sind tetragonal und nach Groth⁹⁾ außerordentlich stark doppeltbrechend.

Gelatine behindert das Wachsen dieser Kristalle, macht, daß nur kleinere Kristalle entstehen, und zwar so, daß diese in einer 0,3prozentigen Gelatinelösung ($0,01\ \text{norm. HNO}_3$) mikroskopisch nicht mehr sichtbar sind. Es resultiert dann eine Lösung, die im auffallenden Licht milchig blauweiß, im durchfallenden Licht gelbbraun ist. Sie läßt sich unverändert filtrieren und ergibt zwischen gekreuzten Nicols starke Aufhellung des Felds. Auch beim Fließen durch ein rechteckiges Rohr verhält sie sich ganz wie das V_2O_5 -Sol oder das PbJ_2 -Sol.

Das Ultramikroskop ergab langgedehnte Teilchen mit eigentümlichem Flimmern; sie tauchten auf und nieder wie sich umpurzelnde Säulchen. Die scheinbaren Dimensionen dieser Teilchen variierten von $0,25 \cdot 0,5$ bis zu $0,25 \cdot 2\ \mu$.

Der Habitus dieser Teilchen gleicht vollkommen den kleinen HgCl -Kriställchen, die bei Zusatz von etwas weniger Gelatine und

etwas weniger Säure in noch eben mikroskopisch sichtbaren Dimensionen erhalten werden und auf ähnliche Weise sich umwälzen bei ihrer Brown'schen Bewegung. Indem also die Größe der HgCl -Teilchen nach Belieben variiert werden kann und — reduziert auf ultramikroskopische Dimensionen — das Aussehen und Betragen dieser Teilchen dasselbe bleibt, so muß man wohl annehmen, daß die Ultramikronen gleich wie die größeren Teilchen Kristalle sind.

Die Doppelbrechung des HgCl -Sols wird also herbeigeführt von ultramikroskopischen tetragonalen Nadeln, welche sich beim Fließen der Lösung parallel der Flußrichtung stellen.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß Kontinuität besteht zwischen den kristallinen Suspensionen von PbJ_2 und HgCl und den kolloiden Lösungen dieser Salze, welche bei Zusatz eines Schutzkolloids unter bestimmten Verhältnissen entstehen und die sich beim Rühren und Fließen als doppeltbrechend erweisen.

Vanadiumpentoxyd kann unter bestimmten Bedingungen aus wässriger Lösung in Form kleiner mikroskopischer Nadeln erhalten werden. Die V_2O_5 -Ultramikronen haben ähnliches Aussehen wie diese Nadeln und zeigen das Wachstum von Kristallen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß auch die V_2O_5 -Ultramikronen Kristalle sind.

Das frische V_2O_5 -Sol ist nicht doppeltbrechend. Diese Eigenschaft entsteht erst nach einiger Zeit und gleichzeitig mit dem Entstehen der nadelförmigen Ultramikronen.

Die Anisotropie der V_2O_5 -, PbJ_2 - und HgCl -Sole muß deshalb zurückgeführt werden auf die kristallinische Beschaffenheit ihrer Ultramikronen.

Delft.

Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule.

⁹⁾ Groth, Chemische Kristallographie I, 215.

Ueber den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe.¹⁾

Von Hilary Lachs.

(Eingegangen am 30. September 1917.)

(Aus dem Radiologischen Laboratorium der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften.)

I. Einleitung.

Bisher besitzen wir keine Theorie der Kolloide, welche im gleichen Maße die Beding-

¹⁾ Vorgelegt der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften am 1. Dezember 1916.

ungen der Entstehung, der Beständigkeit, wie auch der Koagulation aufklären würde. Die einzelnen Theorien sind in dieser Hinsicht nur imstande, eine einzige Kategorie der dem kolloiden Zustand eigenen Erscheinungen zu er-

fassen. Alle Theorien jedoch ohne Rücksicht auf den Unterschied ihres Charakters beruhen wesentlich darauf, daß die kolloide Substanz sich mit ihrem Lösungsmittel in einem chemischen Gleichgewicht befindet²⁾, daß das Lösungsmittel mit dem Kolloide gesättigt ist. Die wenigen Anhänger der „Lösungstheorie“ nehmen mit Th. Graham an, daß die kolloiden Teilchen, Agglomerate von einer beträchtlichen Anzahl der Kristalloidmolekeln bilden, daß Sole ebenso wie Lösungen einphasige Gebilde darstellen und daß das Wesen des Verhältnisses der dispersen Phase zum Lösungsmittel in beiden Gebilden dasselbe ist — und der Unterschied nur quantitativ. Alle „Suspensionstheorien“ dagegen können darauf zurückgeführt werden, daß die dispersen Teilchen keine Agglomerate von Molekeln sind, wie Th. Graham behauptet, sondern einfach Teilchen von kleinen Dimensionen; das Kolloidgebilde ist also mehrphasig und die disperse Phase der Kolloide ist, ähnlich wie in Suspensionen überhaupt, nur ganz lose mit dem Lösungsmittel gebunden. Abgesehen davon, wie wir uns das Verhältnis der dispersen Phase zu dem Lösungsmittel vorstellen, müssen wir von physikalisch-chemischem Standpunkte aus annehmen, daß jedes Sol außer den kolloiden Teilchen einige, wenn auch sehr wenige, Molekulateilchen, welche wirklich aufgelöst sind, enthält.

P. P. v. Weimarn, der besonders die Entstehungs- und Beständigkeitsbedingungen der Kolloide untersucht hatte, spricht sich darüber folgendermaßen aus³⁾: „Die hauptsächlichste und unbedingt notwendige Bedingung für die Darstellung beständiger feiner Suspensionen ist die äußerst geringe lösende Fähigkeit desjenigen Mediums, in dem die Darstellung des Körpers, dessen Suspension man zu erhalten wünscht, vor sich geht.“ Und diese Ansicht liegt nicht nur den chemischen, sondern auch den physikalischen Theorien der Kolloide zugrunde. Die Beständigkeitsbedingungen der Sole untersuchte v. Weimarn sogar quantitativ. Bariumsulfat z. B., welches im Wasser bei Zimmertemperatur im Verhältnis $2 \cdot 10^{-4}$ Proz. löslich ist, bildet nur vorübergehend kolloide Lösungen;

Silberchlorid dagegen, dessen Löslichkeit $1 \cdot 10^{-4}$ Proz. beträgt, tritt als Kolloid schon leichter auf, und erst Silberbromid mit der Löslichkeit $1 \cdot 10^{-5}$ Proz. oder Silberjodid mit der Löslichkeit $1 \cdot 10^{-7}$ Proz. geben beständige Kolloide. v. Weimarn hatte auch die Tatsache theoretisch begründet, daß unter Anwendung der Methode der chemischen Kondensation die betreffenden Stoffe nur in sehr konzentrierten oder verdünnten Lösungen im kolloiden Zustand auftreten und er schreibt im Zusammenhang damit⁴⁾: „Was aber die Unmöglichkeit anbetrifft, ein Sol bei geringer Konzentration der Lösungen zu erhalten, so leuchtet das von selbst ein, wenn man bedenkt, daß jeder Körper, wenn auch minimal, löslich ist. Es ist klar, daß wir, falls die Konzentration der reagierenden Lösungen so gering ist, daß bei der Reaktion die Löslichkeitsgrenze des untersuchten Stoffes nicht oder nur wenig überschritten wird, kein Sol erhalten werden, sondern wahre, ungesättigte oder übersättigte Lösungen dieses Stoffes.“

Nun wurden ungemein interessante Erscheinungen beobachtet, welche diesem bisher allen Theorien des kolloiden Zustands gemeinsamen Grundsatz gleichsam widersprechen. Und zwar ergibt sich aus den Versuchen Paneth's⁵⁾, daß radioaktive Stoffe, wie Polonium, Radium E, ebenso in neutralen wie ammoniakalen Lösungen und Thorium B und Radium D nur in ammoniakalen Lösungen in sehr geringem Maße diffundieren und dialysieren — daß überdies Polonium und Thorium B die Ladung unter dem Einfluß der Wasserstoff- und Hydroxylionen verändern, daß sie nämlich in sauren Lösungen fast ausschließlich in der Richtung nach der Kathode, und in den ammoniakalen fast ausschließlich nach der Anode hin wandern, was annehmen läßt, daß diese Substanzen trotz der großen Verdünnung — beinahe eine Million mal verdünnter als die voraussichtliche Konzentration bei dem Sättigungszustand — sich im Wasser im kolloiden Zustand befinden. Erscheinungen von Koagulation unter dem Einfluß von Elektrolyten und Kolloiden, und vor allem die den kolloiden Zustand am deutlichsten charakterisierenden Erscheinungen der Kataphorese konnte T. Godlewski⁶⁾ mit großer

²⁾ Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bildet nur die chemische Theorie von J. Duclaux, die auch, wie E. Jordis bemerkt, viel Widersprechendes enthält. J. Duclaux, Thèse (Paris); E. Jordis, Compt. rend. 136, 680 u. 1448 (1903); 137, 122 (1903); Bull. Soc. Chim. Paris 31, 573 (1904); siehe auch L. Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie (Dresden 1914), 193.

³⁾ P. P. v. Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie I (Dresden 1914), 48.

⁴⁾ P. P. v. Weimarn, *ibid.* 49.

⁵⁾ Fr. Paneth, Koll.-Zeitschr. 13, 1 und 297 (1913).

⁶⁾ T. Godlewski, Bull. intern. de l'Acad. des scienc. de Cracovie 1913 u. 1914; Le Radium 10, 250 (1913).

Genauigkeit am Radium A, Radium B und Radium C beobachten, deren Konzentrationen in wässriger Lösung noch mehr von der Konzentration bei dem Sättigungszustand entfernt sind, als diejenigen der obengenannten Substanzen, — soweit man aus der Löslichkeit ihrer gewöhnlichen Isotope, ev. aus derjenigen der ihnen verwandten Elemente urteilen kann. In wässrigen Lösungen verhält sich nach Godlewski das Radium A als negatives Kolloid, das Radium B als positives, und das Radium C teilweise als positives, teilweise als negatives. Die Veränderung der Ladung unter der Einwirkung verschiedener Ionen tritt hier mit einer seltenen Deutlichkeit auf. Aus der Tatsache jedoch, daß Radium und Thorium X, Elemente aus der Gruppe der Erdalkalien, unter denselben Bedingungen sich normal wie Kristalloide verhalten, zieht Paneth den folgenden Schluß⁷⁾: „Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen der OH-Ionenkonzentration, die bei den einzelnen Elementen zur Fällung der Hydroxyde genügt, und ihrer Fähigkeit, kolloide Lösungen zu geben; trotzdem kann man schwer annehmen, daß z. B. bei den Versuchen mit ThB einfach festes ThB-Hydroxyd gefällt wurde, das in feinsten Verteilung suspendiert blieb und dadurch die kolloide Lösung bildete, denn die Konzentration ist, wie eine Ueberschlagsrechnung zeigt, viel zu gering, als daß Sättigung hätte erreicht werden können.“

Diese Tatsachen stellen uns vor ein neues kolloidchemisches Problem, welches eine theoretische Begründung oder wenigstens eine Vertiefung durch weitere Experimente erheischt.

Es ist zweifellos, daß die von Paneth und Godlewski beobachteten Erscheinungen der Radioaktivität der genannten Substanzen nicht zugeschrieben werden können, da die radioaktiven Elemente weder vor der Zersetzung noch nach derselben sich von den gewöhnlichen Elementen unterscheiden.

R. Zsigmondy⁸⁾ äußerte die Ansicht, daß infolge der Löslichkeit des Glases radioaktive Elemente von den kolloiden Glasteilchen adsorbiert werden und demnach mittelbar die ganze Erscheinung verursachen. Die kürzlich von W. Kangro⁹⁾ vorgenommenen Beobachtungen in Verbindung mit den früheren Versuchen W. Spring's¹⁰⁾, welche die Unmöglichkeit der Er-

haltung optisch einheitlicher Flüssigkeiten erweisen, verleiten zur Annahme der Ansicht Zsigmondy's, besonders dann, wenn man bedenkt, daß die Menge der Verunreinigungen im besten Falle die Menge der in der Lösung befindlichen radioaktiven Substanz hundert- oder tausendmal übersteigt. Aber dann ist man unbedingt gezwungen, im Sinne der Arbeiten von Fr. Paneth¹¹⁾, K. Fajans mit P. Beer¹²⁾ und K. Fajans mit F. Richter¹³⁾ zu der Ansicht Zsigmondy's hinzuzufügen, daß das betreffende radioaktive Element um so leichter adsorbiert wird, je geringer unter gegebenen Bedingungen die Löslichkeit seines Hydroxyds ist. Das am sorgfältigsten gereinigte, und zwar durch Destillation mit einem Platinkühler erhaltene Wasser enthält nicht weniger als 0,5 mg fester Substanz pro Liter. Wenn diese Substanz im Wasser kolloid gelöst wäre und radioaktive Körper adsorbieren würde, so würde bei der Kataphorese die ganze Aktivität an einer Elektrode konzentriert werden, wenn wir annehmen, daß die Verunreinigungen nur aus Teilchen mit gleichnamiger Ladung bestehen. Indessen, wie die Experimente Godlewski's erweisen, sammelt sich der radioaktive Niederschlag teilweise an der Anode und teilweise an der Kathode, er besteht also aus Teilchen von verschiedener Ladung. Erst dann, wenn zu einer Lösung der Produkte der Radiumemanation ein negatives Kolloid (Arsentrisulfid, Platin) oder ein positives Kolloid (Eisenhydroxyd) zugesetzt wird, konzentriert sich die ganze Aktivität an der Anode oder an der Kathode.

Diese Tatsachen erweisen, daß die Hypothese von den kolloiden Verunreinigungen zum Verständnis der Entstehung von radioaktiven Kolloiden nicht ausreicht. Bedenken wir also, wie eine radioaktive Materie im Zustand einer sehr großen Verdünnung sich in einem reinen Lösungsmittel verhalten kann. RaE und RaC haben praktisch dieselben Eigenschaften wie Wismut, und RaB und RaD unterscheiden sich praktisch nicht in chemischer Beziehung von Blei. Es ist aber bekannt¹⁴⁾, daß die Löslichkeit von Blei wie Wismut in bedeutendem Grade von der Gegenwart verschiedener Substanzen abhängig ist. So u. a. löst sich Blei in mit Sauerstoff gesättigtem Wasser im Verhältnis bis 140 mg

⁷⁾ Fr. Paneth, Koll.-Zeitschr. 13, 302 (1913).

⁸⁾ R. Zsigmondy, Koll.-Zeitschr. 13, 304 (1913).

⁹⁾ W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 257 (1914).

¹⁰⁾ W. Spring, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 18, 153, 231 (1899).

¹¹⁾ Fr. Paneth, loc. cit.

¹²⁾ K. Fajans u. P. Beer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 3486 (1913).

¹³⁾ K. Fajans u. F. Richter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 700 (1915).

¹⁴⁾ Vgl. R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie 3, 2 (1909).

pro Liter; in von Sauerstoff freiem Wasser nur bis 100 mg pro Liter; in Gegenwart von Kohlensäure kaum gegen 10 mg pro Liter. Ebenfalls verändern neutrale Salze die Löslichkeit von Blei. Strontiumnitrat scheidet Bleinitrat vollständig aus der Lösung. Ähnlich verhält sich Wismut Wasser gegenüber; wenn es kalt mit Salzsäure behandelt wird, löst es sich nur in Gegenwart der Luft, und die Menge des gelösten Metalls ist von der Menge Sauerstoff abhängig; die Löslichkeit des metallischen Wismuts in Salpetersäure soll von der Gegenwart von N_2O_3 abhängig sein usw. Die Erscheinung der Isotopie gestattet uns anzunehmen, daß die einzelnen Isotopen Elemente sich so verhalten wie die Hauptglieder der Plejade, welcher sie angehören.

Es muß aber hier noch auf einen anderen Umstand die Aufmerksamkeit gelenkt werden. Es ist allgemein bekannt¹⁵⁾, wie oft die Löslichkeit vieler Körper schon unter dem Einfluß verschiedener Zusätze sich verändert. Denken wir uns also den äußersten Fall nach dieser Richtung hin. In einem reinen Lösungsmittel wird eine gewisse Menge der gegebenen Substanz A gelöst. Wie es theoretisch leicht vorauszusehen ist, löst sich eine andere Menge derselben Substanz A in demselben Lösungsmittel, wenn dieses schon von vornherein eine unter diesen Bedingungen chemisch passive und quantitativ viele tausende Mal die Substanz A übersteigende Menge Substanz B enthält. In solch einer Lage befindet sich eben RaA, RaB und RaC, wenn infolge der Zersetzung der Radiumemana-tion dieselben plötzlich mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, welches im gelösten Zustand unvermeidlich diejenigen Substanzen enthält, welche mit dem Lösungsmittel im Kontakt waren und deren Gegenwart mit der chemischen Natur und der Darstellungsmethode des Lösungsmittels selbst verknüpft ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß diese Verunreinigungen die ohnedies schon geringe Löslichkeit der genannten radioaktiven Elemente noch verringern und daß die Ionen derselben die entstehende Suspension stabilisieren.

Von diesem Standpunkte aus, welcher durch die Natur der beobachteten Substanzen selbst begründet wird, entstehen radioaktive Kolloide unter den von jeder Kolloidtheorie vorgesehenen Bedingungen, und zwar wenn das Löslichkeitsprodukt der be-

treffenden Substanz unter den gegebenen Bedingungen überschritten wird. Und sogar derjenige Faktor, welcher — den Untersuchungen besonders Jordis'¹⁶⁾, Lottermoser's¹⁷⁾, Duclaux'¹⁸⁾ und anderer gemäß — als unentbehrlich für die Beständigkeit des Kolloids erscheint, nämlich die Gegenwart von Ionen, die als ein konstitutiver Bestandteil des Kolloids auftreten, ist hier, wie wir gesehen haben, durch diese Bedingungen gegeben.

Der Lösungsprozeß beruht vor allem auf Hydratisierung, oder, allgemein gesprochen, auf Solvatisierung. Im allgemeinen kann ein und derselbe Körper je nach Umständen mit verschiedenen Mengen des Lösungsmittels verbunden werden — in verschiedenen Graden der Solvatisierung mit dem Lösungsmittel im Gleichgewicht sein; die Kristallisation ein und desselben Salzes mit verschiedenen Mengen des Lösungsmittels und manchmal ohne Lösungsmittel, liefert dafür einen Beweis. Ein Metallatom verbindet sich z. B. je nach Umständen sogar mit 100 oder mehr Teilchen Wasser. Der Hydratisierungsprozeß ist offenbar eine chemische Erscheinung. Aber in derjenigen Verteilung, in welcher RaA, RaB und RaC auftreten, kommen unzweifelhaft auch mit im ganzen Umfang elektrische Erscheinungen zum Vorschein, von welchen W. Ostwald¹⁹⁾ schreibt: „Nach allem, was wir wissen, bestehen elektrische Potentiale überall dort, wo zwei verschiedene Stoffe aneinander grenzen.“ Und da elektrische Wirkungen der Kondensation stets günstig sind, so tritt auch hier, wo diese Wirkungen so stark sind, außer der Hydratisierung, welche in diesem Falle wahrscheinlich viel stärker ist als in konzentrierten Lösungen, auch eine Kondensation der hydrierten Teilchen ein. Wenn man überdies bedenkt, daß schon ein Konglomerat von 1000 Molekülen ein Kolloidteilchen von 10^{-5} — 10^{-7} cm der Größe nach gibt, so kann man die Eigenheiten des Verhaltens der genannten Substanzen im Wasser begreifen.

Versuchen wir jetzt unsere allgemeinen Betrachtungen auf organische Lösungen anzuwenden. Die Untersuchung der Erscheinungen an radioaktiven Kolloiden in den genannten Lösungsmitteln ist aus mehreren Gründen be-

¹⁶⁾ E. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 511 (1904).

¹⁷⁾ A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. 72, 39 (1905).

¹⁸⁾ J. Duclaux, Journ. de chim. phys. 5, 29 (1907).

¹⁵⁾ Vgl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussungen (1909).

¹⁹⁾ W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2 [1], 553 (1903).

sonders interessant. Vor allem aber deshalb, weil diese Lösungsmittel verhältnismäßig leichter als Wasser im reinen Zustande zu erhalten sind. In diesem Falle ist es also leicht, die Annahme Zsigmondy's einer Kontrolle zu unterziehen, daß nämlich kolloide Verunreinigungen die Grundlage schaffen, auf welcher radioaktive Körper uns als Kolloide erscheinen. Was die Bedingungen der Entstehung von Körpern im kolloiden Zustand anbelangt, so bieten sich unter Anwendung von organischen Lösungsmitteln mannigfaltige interessante Möglichkeiten. Blei und Wismut lösen sich in sehr geringem Maße in neutralen organischen Lösungsmitteln; genaue diesbezügliche Daten fehlen jedoch. Was die Löslichkeit von Ra A, Ra B und Ra C in organischen Lösungsmitteln anbelangt, so bieten uns einige Hinweise dafür die Untersuchungen von E. Ramstedt²⁰⁾, in welchen die Verfasserin festgestellt hat, daß Ra B und Ra C auf einer Metall- oder Glasplatte gesammelt, in ein organisches Lösungsmittel nur in ganz geringem Maße übergeht, während sich Ra A unter gleichen Bedingungen ganz anders verhält. Im allgemeinen läßt es sich also voraussehen, daß, wenn es sich allein um den Löslichkeitsfaktor handelt, solche Medien wie Alkohol, Aether, Benzol usw. zu der Entstehung des Kolloids Ra A, und besonders Ra B und Ra C beitragen. Wir wissen aber sonst, daß eine gewisse Beständigkeit des Kolloids mit der Gegenwart der Ionen eng verknüpft ist. Es ist zwar fast unmöglich, ein von Ionen freies Lösungsmittel zu erhalten, doch sind dieselben in organischen Lösungsmitteln in einer unvergleichlich geringeren Menge vorhanden als in Wasser. Nach derselben Richtung hin wirkt auch der im Vergleich zu Wasser kleine Wert der Dielektrizitätskonstante, da er für Wasser 80 beträgt, für Alkohol 26, für Aether 4, für Benzol 2,3. So sind auch die kolloiden Lösungen in organischen Lösungsmitteln weniger beständig, z. B. ist das Silbersol in dem am sorgfältigsten gereinigten Aether sogar bei -80° ganz unbeständig; Sole von anderen Metallen, edlen wie unedlen, verhalten sich ebenso²¹⁾. Dasselbe läßt sich auf die genannten radioaktiven Substanzen anwenden, welche eine Neigung zur Koagulation, also stetigen Wechsel des Dispersitätsgrades der dispersen Phase aufweisen sollten. Am wahrscheinlichsten wird die Ko-

agulation nicht besonders weit fortschreiten — wieder in Anbetracht der großen Verdünnung; sie wird höchstens zur Entstehung der kolloiden Teilchen von verschiedenen Graden der kolloiden Dispersität führen. Es sollten jedoch zweifellos in der Lösung außer den kolloiden Teilchen ebenfalls Teilchen im Ionenzustand sich vorfinden. Wegen der geringen Menge der fremden Ionen in den beobachteten Lösungsmitteln nämlich, wird die Entstehung von radioaktiven Ionen erheblich erleichtert werden. Alles das macht sehr wahrscheinlich, daß die Organosole Ra A, Ra B und Ra C ausgesprochene Polydispersoide sind, d. h. disperse Gebilde, welche Teilchen von verschiedenem Dispersitätsgrade enthalten.

Zweck vorliegender Arbeit war, die obigen Schlüsse zu kontrollieren.

II. Methode der Untersuchung.

Theoretisch gehören Kolloide ebenso wie Suspensionen und molekulare Lösungen zu dispersen Gebilden; sie unterscheiden sich bloß durch den Dispersitätsgrad, welcher für die am meisten typischen Fälle 10^{-4} bis 10^{-6} mm beträgt. Spezielle Untersuchungen von S. E. Linder und H. Picton²²⁾, in den letzten Jahren besonders von The Svedberg²³⁾ und dessen Schülern, wie auch von Wo. Ostwald²⁴⁾ ausgeführt, haben erwiesen, daß eine Reihe von Eigenschaften, wie Brown'sche Bewegung, Diffusion, weiter auch Dialyse, Trübung, Filtrierbarkeit sich stetig in Abhängigkeit von dem Dispersitätsgrad verändern. Diese Stetigkeit der Veränderung, auf welche theoretisch unabhängig voneinander Wo. Ostwald²⁵⁾ und The Svedberg²⁶⁾ hingewiesen haben, bildet die Begründung für die heutige Definition der Kolloide. Neben diesen Untersuchungen trat jedoch das bisherige praktische Kriterium für den Kolloidzustand der Materie zurück, welcher bis vor kurzem sich vor allem in dem geringen Wert des Diffusionskoeffizienten und in der ungemein schwachen Dialyse äußerte. Die Stetigkeit, mit der z. B. die Diffusionseigenschaften in Abhängigkeit von

²²⁾ S. E. Linder und H. Picton, Journ. of the chem. Soc. 61, 114, 137, 148 (1892); 67, 63 (1895); 71, 568 (1897); 87, 1906 (1905).

²³⁾ The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 105 (1909); Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912).

²⁴⁾ Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (Dresden u. Leipzig 1915).

²⁵⁾ Wo. Ostwald, Koll. Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

²⁶⁾ The Svedberg, loc. cit.

²⁰⁾ E. Ramstedt, Le Radium 10, 159 (1913).

²¹⁾ Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 372.

dem Dispersitätsgrad sich verändern, welche experimentell in einigen Fällen erwiesen worden ist und welche mittelbar den Ausdruck der osmotischen Theorie von A. Einstein und von M. v. Smoluchowski bildet, verwischt die bis vor kurzem so feststehende Verschiedenheitsgrenze zwischen den Kolloidgebilden und den Gebilden von der molekularen Dispersität.

Praktisch kann die Diffusionsgröße kein exaktes Kriterium für den kolloiden Zustand bilden. Einerseits diffundieren, wie wir wissen, Suspensionen ungemein langsam, und andererseits sind viele Fälle bekannt, wo sogar „wirklich gelöste“ Körper einen sehr geringen Diffusionskoeffizienten haben. Dialyse, als eine von der Porengröße des Dialysators abhängige Eigenschaft, kann ebensowenig zum Ausgangspunkt für eine genauere Charakteristik des Dispersitätsgrades eines gegebenen Gebildes gewählt werden.

Aber ebensowenig kann die optische Heterogenität ein allgemeines Kriterium für den Kolloidzustand der Materie bilden. Suspensioide lassen sich zwar im allgemeinen auf diesem Wege differenzieren. Jedoch bewirkt der hohe Grad der Hydratisierung ev. der Solvatisierung der dispersen Phase der Emulsioide, daß ihr Brechungskoeffizient praktisch derselbe ist wie derjenige des Mediums: Emulsionskolloide sind also aus diesem Grunde, ähnlich den wahren Lösungen, optisch leer.

Zwar erweisen manche physikalisch-chemische Eigenschaften im Kolloidzustand gewisse Maxima²⁷⁾ ihrer Werte, wie Farbenintensität, Opalisierung, katalytische Einwirkungen und einige rein chemische Eigenschaften, jedoch sind dieselben nicht genug allgemein und von der Natur der Materie zu sehr abhängig, als daß sie zu einer allgemeinen Grundlage für die Charakteristik des Dispersitätsgrades der beliebigen Materie dienen könnten.

Eine der allgemeinsten Eigenschaften der Kolloide bildet die Koagulation — eine den kolloiden Gebilden wesentlich eigene Erscheinung. Dieser Prozeß tritt jedoch häufig so langsam ein und er äußert sich, besonders in den Anfangsstadien, in einem so schwachen Grade, daß es vornehmlich der feinsten Methoden der mikroskopischen Analyse bedarf, um ihn überhaupt aufdecken zu können.

In dieser Hinsicht ist eine andere nicht minder charakteristische Eigenschaft der Kolloide,

nämlich das Verhalten derselben im elektrischen Feld, ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung des Zustandes der Materie. Sowohl die Größe wie der Ladungssinn der Ionen, d. h. der dem Gesetz Faraday's unterworfenen Teilchen, wonach gleiche Elektrizitätsmengen mit äquivalenten Materiemengen wandern, hängen ausschließlich von der chemischen Natur der gegebenen Substanz ab und nicht von dem Lösungsmittel. Die Größe und der Ladungssinn der Kolloidteilchen dagegen, welche, soweit man bisher urteilen kann, dem Faraday'schen Gesetz nicht unterworfen sind, bilden nicht nur eine Funktion der chemischen Natur des Teilchens, sondern sie hängen in hohem Grade von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Mediums ab. Ionen wandern also im elektrischen Feld unabhängig von dem Medium stets in ein und derselben Richtung; Kolloidteilchen dagegen in verschiedener Richtung, je nach der Natur des Mediums, und sogar in demselben Medium ist die Wanderungsrichtung durch die Gegenwart dieser oder anderer Salze bedingt. Diese elektrokinetische Eigenschaft der Ionen, welche Elektrophorese genannt wird, ist experimentell am leichtesten zugänglich, und sie ist noch immer das beste Erkennungsmittel für den kolloiden Zustand der Materie, weil sie kolloide Teilchen mit veränderlichem Wert des Ladungszeichens von den Ionen, d. h. Teilchen von bestimmtem Ladungszeichen, im allgemeinen deutlich unterscheiden läßt.

Diese Methode, die sich zweckmäßig in den Versuchen T. Godlewski's zeigte, habe ich angewendet, um die Natur der Teilchen RaA, RaB und RaC in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kennen zu lernen.

Ich verfügte über eine Batterie, welcher ich nach Bedürfnis Ströme bis 1760 Volt entnehmen konnte. Zu den Versuchen wurde ein Gefäß von etwa 7 ccm Inhalt benutzt, in welches Platinelektroden getaucht wurden; nachdem eine bestimmte Spannung angelegt worden war, wurde die Lösung in das Gefäß eingegossen und nach Ablauf einer genau gemessenen Zeit, in der Regel nach 30 bis 40 Sekunden, wurde der Strom ausgeschaltet, die Elektroden leicht mit Filtrierpapier getrocknet und, um die Emanation zu beseitigen, für 30 Sekunden auf eine Metallplatte bei 200° gelegt. Darauf wurde mit einem Wilson'schen Elektroskop die Aktivität der Elektroden wechselweise wiederholt gemessen. — Die besten Dienste bei diesen Versuchen

²⁷⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

leistete ein massives, plattes, viereckiges Gefäß (Fig. 1), vom inneren Umfang $2 \times 1 \times 3,4$ cm. Dieses Gefäß wurde mit einer genau angepaßten Ebonitplatte gedeckt, in deren Mitte sich eine Oeffnung zum Eingießen der Flüssigkeit befand. An diesem Deckel dienten zwei Schrauben a und b zur Verbindung mit der Batterie und zwei andere, c und d, welche mit a und b verbunden waren, dienten zur Befestigung der

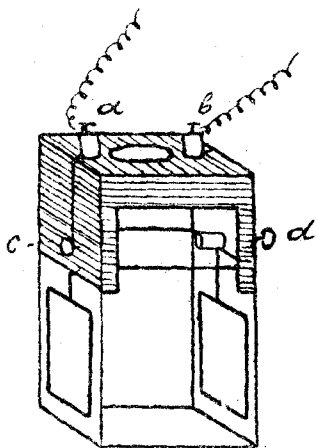


Fig. 1

Elektrodenröhre. Die Platinelektroden von der Größe $1,85 \times 1,21$ cm befanden sich auf einer Entfernung von ca. 1 cm voneinander; jede von denselben berührte also mit einer Seite fast gänzlich die Wand des Gefäßes. Der Deckel diente, wie ersichtlich, vor allem als Stativ, um die elektrische Verbindung zu erleichtern.

Die Analyse von Produkten, welche sich an den Elektroden niederschlugen, bzw. der Desaktivationskurven wurde vermittelt der von L. Wertenstein²⁸⁾ angegebenen vereinfachten Methode vorgenommen.

III. Elektrische Eigenschaften von RaA, RaB und RaC in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt. Ich gebrauchte Wasser, welches unter Anwendung eines Platinkühlers destilliert wurde. Alkohol, Aether und Benzol „pro analysi“, von der Firma Kahlbaum bezogen, wurden von neuem destilliert und wiederholt filtriert, wobei der Alkohol vor der Destillation im Laufe von einigen Wochen in Berührung mit Kalziumoxyd sich befand; er war also beinahe 99prozentig. Unzweifelhaft wäre es interessant, die betref-

fenden Untersuchungen im absoluten, nach der bekannten Methode L. Winkler's dargestellten Alkohol vorzunehmen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß gewisse interessante kinetische Erscheinungen, welche unter diesen Bedingungen bei geringen, aber genau bestimmten Wassermengen von H. Goldschmidt und E. Sunde²⁹⁾, W. Fraenkel³⁰⁾, W. S. Millar³¹⁾, H. Braune³²⁾ u. a. beobachtet wurden, auch hier entsprechenden elektrokinetischen Ausdruck finden würden. Das würde jedoch einen komplizierten Apparat beanspruchen, der es erlauben würde, den ganzen Versuch in einer von Wasserdämpfen und Staub freien Alkoholatmosphäre vorzunehmen. Mühe würden wir nicht gespart haben, wenn nicht ein anderer Umstand in Betracht käme. Die Versuche mit dem Niederschlagen der radioaktiven Körper unter der Wirkung des elektrischen Stroms lassen sich nämlich nicht leicht reproduzieren. Man muß sehr exakt dieselben Bedingungen einhalten, auf eine möglichst gleiche Art und Weise dieselben Manipulationen vornehmen, damit die Gleichheit der Versuchsergebnisse mindestens nicht mehr als bis 5 Proz. differiere. Diese Tatsache bewirkt, daß es sehr schwer wäre, die im Alkohol mit geringen, bestimmten Wassermengen vorgenommenen Versuche zu interpretieren; es wäre schwer zu beurteilen, was der Veränderung der Wassermengen und was der Zufälligkeit der Bedingungen zuzuschreiben ist. Es ergibt sich daraus weiter, daß, obwohl laut den obigen Bemerkungen für die von uns beobachteten Erscheinungen die Anstellung von Versuchen in optisch leeren, vermittelt der Methode Kangro's³³⁾ und der Ultrafiltration gereinigten Lösungsmitteln von Wichtigkeit wäre, jedoch in Anbetracht der Reproduktionsschwierigkeiten solche Versuche kaum einen Zweck haben. In diesem Bereich der Reinheit der Materie sind die physikalisch-chemischen Erscheinungen auf minimale, nicht festzustellende Beimischungen fremder Körper ungemein empfindlich, und doch ist die Gegenwart solcher Körper unvermeidlich.

Emanationslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden folgendermaßen dargestellt: Eine Flasche von 150 ccm mit einem Kork,

²⁹⁾ H. Goldschmidt und E. Sunde, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **39**, 711 (1906).

³⁰⁾ W. Fraenkel, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 202 (1907).

³¹⁾ W. S. Millar, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 129 (1913).

³²⁾ H. Braune, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 170 (1913).

³³⁾ W. Kangro, loc. cit.

²⁸⁾ L. Wertenstein, SB. d. Warschauer Ges. d. Wissenschaften **8**, 473 (1915).

durch welchen zwei mit Hähnen versehene Röhren durchgeführt waren, wurde luftleer gemacht und darauf wurde eine der Röhren für einige Augenblicke mit einem die Radiumlösung enthaltenden Gefäß verbunden; darauf wurde das zugeschmolzene ganz dünne in das Lösungsmittel getauchte Ende der zweiten Röhre abgebrochen; auf diese Weise drang das Lösungsmittel durch das Röhrchen in die Flasche ein. Dadurch wurde die unerwünschte Berührung der Lösung mit den Quecksilberschlüssen vermieden, wie ich überhaupt bemüht war, die Anzahl der verschiedenen Flächen, mit denen das destillierte Lösungsmittel in Berührung kam, möglichst einzuschränken.

Die Konzentration der Radiumemanation und also auch deren Zersetzungsprodukte betrug in den untersuchten Lösungen ungefähr 10^{-11} Mol/Lit.

Solche Lösungen wurden der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen. Auf Grund einer sehr großen Anzahl von Versuchen konnten wir folgende Tatsachen feststellen.

Im Wasser setzt sich RaA an der Anode, RaB an der Kathode und RaC in geringer Menge ebenfalls an der Anode nieder.

Im Aethyläther setzt sich RaA an der Anode nieder, und RaB und RaC an der Kathode in Mengen, welche dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechen. Dieselbe Erscheinung tritt im Malonsäureäthylester ein.

Im Aethylalkohol finden wir umgekehrt RaA an der Kathode und RaB und RaC an der Anode in Mengen, welche dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechen.

Im Benzol tritt dagegen RaA in beträchtlicher Menge an keiner der beiden Elektroden auf; verhältnismäßig viel RaB und RaC sammelt sich an der Kathode in Mengen, welche dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechen. Ungefähr dasselbe, obwohl nicht sehr deutlich, läßt sich bei Anwendung von Terpentinol beobachten.

Jedoch in keinem von den genannten Fällen haben wir mit einer ausgesprochenen Eigenheit zu tun. Es handelt sich darum, daß im gegebenen Lösungsmittel Teilchen der nämlichen Substanz gleichzeitig an beiden Elektroden auftreten. So kommt im Wasser z. B. ein geringer Teil RaB auch an der Kathode zum Vorschein. Im Aether und im Malonsäureäthylester haben wir die Gegenwart von geringen Mengen RaB und RaC ebenfalls an der Anode festgestellt, und im Alkohol treten diese Produkte auch an der Kathode auf. Ähnlich

sammelt sich im Benzol RaB und RaC nicht nur an der Kathode, sondern auch, obwohl in viel geringeren Mengen, an der Anode; im Benzol setzt sich überdies RaA in minimalen Mengen an der Anode nieder.

Es ergibt sich daraus, daß im Wasser RaA negative Ladung führt, RaB positive, und was RaC anbelangt, so ist ein Teil positiv und ein anderer negativ geladen. Ähnlich im Aether und im Malonsäureäthylester haben die Teilchen RaA negative Ladung, während RaB bzw. RaC teilweise positiv und teilweise negativ geladen sind. Im Alkohol dagegen ist RaA positiv geladen, während RaB und RaC teilweise positiv und teilweise negativ geladen sind. Im Benzol scheint die überwiegende Mehrheit der Teilchen RaA überhaupt nicht geladen zu sein, nur ein geringer Teil ist negativ geladen; RaB und RaC treten hier vornehmlich mit positiver Ladung auf, doch führt eine Anzahl der Teilchen jedes von diesen Körpern negative Ladung.

Jede der genannten radioaktiven Substanzen kann also im gegebenen Lösungsmittel Teilchen von entgegengesetzter Ladung aufweisen.

Ein Spannungsunterschied von 4—1760 Volt ist nicht von erheblichem Einfluß weder auf die Natur der an der Elektrode abgesetzten Substanz, noch, wie es scheint, auf die Menge derselben. Unabhängig von der Spannung ist anfänglich die Kathode im Wasser, Aether, Malonsäureäthylester und Benzol aktiver als die Anode. Doch ist beim Durchgang des Stroms durch Alkohol eine interessante Erscheinung zu beobachten: bei niederen Spannungen ist die Anode aktiver, bei höheren die Kathode.

Durch Blutkohle (Merck), Quarz, Eisenoxyd und andere Adsorbenten wird im Aether am meisten RaB adsorbiert, in geringerem Grade RaC und am wenigsten RaA. Verschiedene Metallplatten von gleicher Oberfläche (Aluminium, Zink, Eisen, Nickel, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platin) adsorbieren im Gegenteil am meisten RaA und am wenigsten RaC. Interessant ist die zweifellos zu beobachtende Tatsache, daß, je edler das Metall ist, um so mehr RaA adsorbiert wird.

In Benzollösung wird durch pulverisierten Quarz, durch Tonerde, Blutkohle, Kokoskohle, Kasein am meisten RaB adsorbiert, weniger RaC, am wenigsten RaA. Ebenso verhält sich eine Mikaplatte. Verschiedene Metallplatten dagegen adsorbieren am stärksten RaA, weniger stark RaB und RaC.

Im Alkohol dagegen wird RaA durch Metallplatten weniger, durch pulverisierte Adsorbenten mehr als RaB und RaC adsorbiert.

Die Eigenheiten in betreff auf Ladungszeichen der RaA, RaB und RaC im Aether und im Benzol einerseits und im Alkohol andererseits treten also ganz deutlich in den Adsorptionseigenschaften dieser Substanzen zutage.

IV. Von der Natur des RaA, RaB und RaC in verschiedenen Lösungsmitteln und Dämpfen.

1. Auf Grund unserer Versuche läßt sich also folgendes über RaA, RaB und RaC sagen: die gegebene Substanz besitzt in verschiedenen Lösungsmitteln nicht immer dieselbe Ladung, das hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Dieser Umstand erlaubt uns darauf zu schließen, daß, laut dem oben angeführten Kriterium, ebenso RaA wie auch RaB und RaC nicht nur in Wasser, sondern auch im Alkohol, Aether, Malonsäureäthylester, Benzol und Terpentinöl sich im kolloiden Zustande befinden. Die Tatsache, daß jede von diesen Substanzen in demselben Lösungsmittel verschieden geladen ist, läßt einen verschiedenen Dispersitätsgrad annehmen, und zwar kann man schließen, daß neben der kolloiden Dispersität auch Ionen vorhanden sind. Unsere Versuche erweisen also unmittelbar, daß RaA, RaB und RaC in verschiedenen Lösungsmitteln Polydispersoide bilden.

A. Lottermoser und E. von Meyer³⁴⁾ haben beobachtet, daß kolloides Silber, welches bei gewöhnlicher niedriger Spannung nach der Anode hin wandert, bei höheren Spannungen sich teils nach der Richtung der Anode, teils nach der der Kathode zu bewegt. Dieselbe Erscheinung haben J. J. Kossonogow³⁵⁾ und S. H. Long³⁶⁾ festgestellt und A. Coehn³⁷⁾ hat sie bei der Kataphorese des kolloiden, von Chlor beinahe freien Eisens beobachtet. Analog verhalten sich RaA, RaB und RaC im Alkohol, indem diese Substanzen die Richtung bei höheren Spannungen ändern. Dieser Umstand scheint darauf hinzuweisen, daß die physikochemische Natur eines Kolloidteilchens unter der Einwirkung des elektrischen Stroms indirekt gewisse Veränderungen erfährt.

³⁴⁾ A. Lottermoser u. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 56, 241 (1897).

³⁵⁾ J. J. Kossonogow, Koll.-Zeitschr. 7, 129 (1916).

³⁶⁾ S. H. Long, Koll.-Zeitschr. 14, 136 (1914).

³⁷⁾ A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63 (1897).

In iondispersen Lösungen bewirkt der Stromdurchgang im Innern der Lösung nur, daß die Ionen zu wandern beginnen, ohne dabei chemische Veränderungen zu erfahren. Die Veränderlichkeit der Ladungen der Kolloidteilchen unter der Wirkung verschiedener Körper und die Leichtigkeit, mit welcher solche Aenderung vielfach hervorgebracht werden kann, machen in Verbindung mit der beobachteten Erscheinung der Ladungsänderung unter der Wirkung des Spannungswertes wahrscheinlich, daß Kolloidteilchen im Innern der Lösung — ohne von den Entladungen zu sprechen, die an den Elektroden selbst stattfinden — unter der Wirkung des elektrischen Stroms kleinere oder größere innere Umgestaltung erfahren. Darin erweist sich die Kompliziertheit und zugleich die Unbeständigkeit des Kolloidteilchens überhaupt und der von uns untersuchten Substanzen insbesondere. Die Kataphorese kann also für ein ideales Mittel für die Bestimmung des, wenn man so sagen darf, status quo der Kolloidteilchen in der Lösung nicht angesehen werden. Immerhin kann sie in Verbindung mit anderen Methoden zur Erkenntnis der Natur der Kolloidteilchen verhelfen.

Wir kennen im allgemeinen nicht das Abhängigkeitsverhältnis zwischen den Eigenschaften des gegebenen Lösungsmittels und dem Ladungszeichen der dispersen Phase. Eine gewisse von E. F. Burton³⁸⁾ beobachtete und erklärte Regelmäßigkeit erhält in unseren Versuchen ihren Ausdruck, indem nämlich RaA, RaB und RaC im Alkohol direkt entgegengesetzt geladen sind, als im Malonsäureäthylester und im Wasser. Jedoch sind wir nicht imstande, den Ladungssinn im Aether, Benzol und Terpentin zu begründen. Uebrigens hat bereits The Svedberg³⁹⁾ bewiesen, daß die genannte Regelmäßigkeit Burton's nur selten auftritt.

2. Welcher Art auch das Kolloidteilchen und die Quelle dessen Ladung sein sollte, so wird der Chemismus dieses Teilchens durch dessen Natur, Größe und durch die Bindungsart desselben mit dem Lösungsmittel, durch die Solvatisierung, bestimmt. Der Solvatisierungsgrad ist verschieden und von der Konzentration abhängig. So scheint es sich aus der Reihe unserer, unabhängig von Godlewski ausgeführten Versuche zu ergeben, daß der Solvatisierungsgrad für RaA, RaB und RaC ungemein groß ist. Betrachten wir nun das Ergebnis des betreffenden Versuchs. Filtrierpapier adsorbiert sehr wenig

³⁸⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. [6] 11, 425 (1906).

³⁹⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 161 (1906).

die genannten Produkte der Radiumemanation aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln; und doch bleibt gegen alle Erwartung sehr viel von diesen Produkten auf dem Filter bei der Filtrierung dieser Lösungen. Dieselbe Erscheinung beobachtet Godlewski bei Filtrierung der wässrigen Lösungen. Ich möchte mir erlauben, einen diesbezüglichen Versuch mit einer Benzollösung von Ra A, Ra B und Ra C bis ins einzelne zu beschreiben.

a) Es wurden 0,4 ccm der ursprünglichen Lösung abgedampft und die Aktivität des Niederschlags gemessen:

50 Skalateilchen ⁴⁰⁾ — 18 Sekunden.

b) Durch einen bloßen Trichter ohne Filter wurden 1,5 ccm Lösung durchgelassen, so, daß die ganze innere Oberfläche des Trichters mit der Flüssigkeit in Berührung kam, darauf dampfte ich 0,4 ccm ab und habe die Aktivität des Niederschlags gemessen:

50 Skalateilchen — 18 Sekunden.

c) Durch einen Filter, Schleicher Nr. 589, von 4 cm Länge wurden 1,5 ccm Lösung durchgelassen; der erste Teil des Filtrats wurde ausgegossen, und in dem Rest wurde die Aktivität nach dem Abdampfen von 0,4 ccm bestimmt:

50 Skalateilchen — 30 Sekunden.

d) Durch einen gleichen Filter wie in 3. wurden 4,5 ccm Lösung durchgelassen und darauf wieder 1,5 ccm; aus diesem letzteren Filtrat wurden 0,4 ccm abgedampft und die Aktivität bestimmt:

50 Skalateilchen — 30 Sekunden.

e) Im Laufe von 5 Minuten war der im Trichter befindliche Filter zum Zweck einer ev. Sättigung stets von neuem mit der Lösung gefüllt; darauf wurde noch 1,5 ccm Flüssigkeit durchgelassen und die Aktivität von 0,4 ccm des Filtrats bestimmt:

50 Skalateilchen — 30 Sekunden.

f) In 5 ccm der Lösung wurde der ganze Filter auf die Dauer von 2 Minuten hineingelegt; die Aktivität der Lösung wurde dadurch nur ganz unerheblich verändert

ohne Filter: 50 Skalateilchen — 18 Sekunden
mit Filter: 50 Skalateilchen — 19,5 Sek.

Ganz dasselbe haben wir auch an anderen Lösungen der Zersetzungsprodukte der Radiumemanation festgestellt. Es ergibt sich also unmittelbar aus unseren Erfahrungen, daß 1. die Adsorption bei der Berührung der Lösung der

Zersetzungsprodukte der Radiumemanation mit dem Filter eine untergeordnete Rolle spielt, 2. beim Durchgang der Lösung durch das Filter werden gewisse Bestandteile der Produkte des radioaktiven Niederschlags zurückgehalten und 3. der Dispersitätsgrad der Zersetzungsprodukte der Radiumemanation in Lösungen ist verschieden. Die Porenweite der Papierfilter beträgt ca. $1 \cdot 10^{-4}$ cm. Kolloide dringen durch das Filter, und dies bildet doch eine wesentliche Eigenschaft derselben. Wenn wir nicht annehmen, daß das Aufhalten der Teilchen Ra A bzw. Ra B und Ra C durch elektrische Wirkungen hervorgerufen ist, die sich an den Berührungsflächen des Filters und der Flüssigkeit äußern — und diese Annahme ist doch unhaltbar, weil sonst dieselben elektrischen Kräfte ebenso bei dem Eintauchen des Filters in die Lösung ihre Wirkung ausüben müßten —, so bleibt es nur übrig zu schließen, daß gewisse Teilchen der genannten Polydispersoide so umfangreich sind, daß sie durch die Poren der Papierfilter nicht hindurchdringen können. Diese Teilchen bestehen mindestens aus 1000 Molekülen. Da jedoch die Zersetzungsprodukte der Radiumemanation in allen genannten Lösungen in ungemein geringen Mengen vorhanden sind, so muß der Solvatisierungsgrad dieser Substanzen sehr hoch sein und um viel den Solvatisierungsgrad der in gewöhnlichen Mengen auftretenden Materie übersteigen. Der Prozeß der Solvatisierung scheint also hier in außerordentlich hohem Maße zu „Tröpfchen“ ⁴¹⁾ zu führen. Der Umstand, daß diese Eigenheit der Radioaktivität nicht zugeschrieben werden kann, zwingt zu der Schlußfolgerung, daß die unmittelbare Ursache der anormalen Solvatisierung der Ra A, Ra B und Ra C in dem hohen Verdünnungsgrad dieser Substanzen in Lösungen zu suchen ist. Wir sehen also, daß Materie von geeigneter chemischer Natur, bei einer sehr großen Verdünnung Eigenschaften annehmen kann, die den in gewöhnlicher Verdünnung und andererseits in sehr großer Konzentration ihr laut dem Gesetz v. Weimarn's zukommenden ähnlich sind; allerdings sind dazu spezielle, die Löslichkeit verhindernde Bedingungen nötig.

3. Im Zusammenhang mit den obigen Ergebnissen können wir uns nun bestreben, einen Begriff zu bilden in der Angelegenheit, bis zu welchem Grade die Teilchengröße allein die allgemeinen kolloidchemischen Eigenschaften der Materie verrätet.

⁴¹⁾ K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 634 (1909).

⁴⁰⁾ im Wilson'schen Elektroskop.

Es ist bekannt, daß Gasionen eine kondensierende Wirkung auf Dämpfe ausüben. Ebenso wirken Teilchen von Ra A, wie P. Debiérne⁴²⁾ und S. Eckmann⁴³⁾ beobachtet haben. Das aus dem Dampfe und dem Gasion bzw. dem Teilchen der radioaktiven Substanz bestehende, Tröpfchen bildende Konglomerat hat ungefähr die Größe 10^{-6} cm, so daß es die Grenze der Kolloiddispersität der Materie nicht übersteigt. Ich habe nun das Verhalten der Produkte der Radiumemanation in Dämpfen verschiedener Lösungsmittel unter der Einwirkung des elektrischen Feldes zu prüfen versucht.

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen angestellt. Der Glasapparat bestand, wie aus der Zeichnung ersichtlich, aus zwei kleinen Kölbchen a und b, jedes von ca. 5 cm, welche mit einer engen Röhre verbunden waren, in deren Mitte eine weite Röhre c eingeschmolzen war; eine Seitenröhre d vermittelte die Verbindung mit einer Vakuumpumpe; eine zweite (d') diente zur eventuellen Einlassung von Luft im evakuierten Apparat; vermittelt eines dreiwegigen Hahns e konnte man jedes der Kölbchen mit der weiten Röhre c verbinden; in der letzteren befand sich ein Gummikork mit zwei Messingstäben, an welchen zwei Platinelektroden befestigt waren; f, g und h sind gewöhnliche Hähne. Nachdem der Apparat von der Luft geleert worden war, wurde derjenige Teil desselben, in welchem sich die Elektroden befanden, mit dem das reine Lösungsmittel enthaltenden Kölbchen a verbunden. Die auf diese Weise entstandenen Dämpfe wurden nach kurzer Zeit verjagt. Zum Zweck einer möglichst vollständigen Staubbeseitigung ist diese Manipulation einige Male wiederholt worden, worauf an die Elektroden des evakuierten Apparats die Spannung (bis 1000 Volt) angelegt wurde und für die Dauer von 2 Minuten der Raum c mit dem Kölbchen b, welches die Emanationslösung enthielt, verbunden; darauf wurde der Strom abgestellt und mit den Elektroden wie oben (S. 171) angegeben verfahren.

Diese Versuche haben erwiesen, daß ähnlich wie im Vakuum bzw. bei niederem Luftdruck, wenn die Emanation nicht in sehr großen Mengen vorhanden ist, — bei Zimmertemperatur in gesättigten Dämp-

fen, ohne Unterschied ihrer Natur, sei es Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol, die Zersetzungsprodukte der Radiumemanation sich fast in gleichem Maße an der Kathode, wie an der Anode, absetzen; die Gegenwart von flüchtigen Säuren oder Basen in Wasserdämpfen bietet dasselbe Ergebnis.

Wesentlich dasselbe konnten wir auch in übersättigten, emanationshaltigen Dämpfen konstatieren, obgleich im allgemeinen in solchen Fällen die Kathode etwas aktiver als die Anode war. Bei normalem Luftdruck dagegen sammelt sich, unabhängig von der Natur der Dämpfe, die Aktivität hauptsächlich an der Kathode. Diese Abhängigkeit vom Druck, die schon W. Makower⁴⁴⁾, W. H. Jackson⁴⁵⁾, S. Russ⁴⁶⁾ an Radiumemanation und später W. T. Kennedy⁴⁷⁾ am aktiven Niederschlage des Aktiniums konstatieren konnten, findet ihren Ausdruck in der von E. Rutherford⁴⁸⁾ gegebenen

⁴⁴⁾ W. Makower, Phil. Mag. 10, 526 (1905).

⁴⁵⁾ W. H. Jackson, Phil. Mag. 10, 532 (1905).

⁴⁶⁾ S. Russ, Phil. Mag. 15, 601 (1908).

⁴⁷⁾ W. T. Kennedy, Phil. Mag. 18, 744 (1909).

⁴⁸⁾ E. Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen (Leipzig 1913), 352.

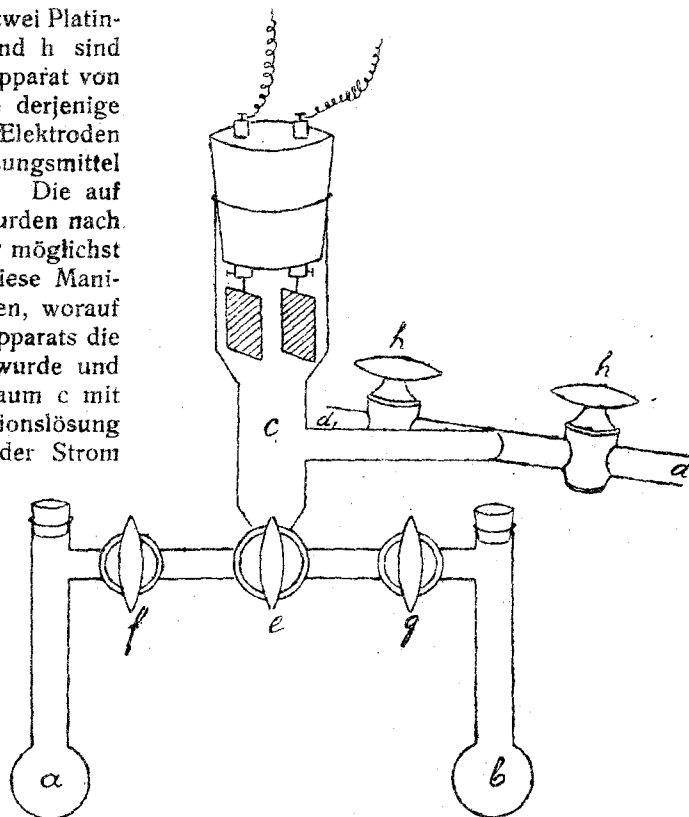


Fig. 2

⁴²⁾ P. Debiérne, Le Radium 6, 97 (1909).

⁴³⁾ S. Eckmann, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. 9, 195 (1913).

Erklärung, daß infolge der beträchtlichen kinetischen Energie der Atome der Zerfallsprodukte der Emanation, ein elektrisches Feld von gewöhnlicher Stärke erst dann merklichen Einfluß auf die Wanderungsrichtung dieser Teilchen ausübt, nachdem diese ihre Geschwindigkeit durch Zusammenstoß weitgehend verloren hatten, also in Gegenwart von vielen Gasmolekülen. Erst dann, nämlich ungefähr bei Atmosphärendruck, kann die elektrische Ladung der Teilchen zur Geltung kommen.

Nur unter solchen Bedingungen können wir eben die Resultate unserer Versuche mit den diesbezüglichen Versuchen in Lösungen zusammenstellen.

Wenn also sogar die Mehrheit der Teilchen solch einer Suspension im Dampf in betreff auf die Größe der kolloiden Teilchen in Lösungen gleich sind, so tritt jedoch hier die den Kolloidgebilden vom flüssigen Dispersionsmittel und fester oder flüssiger dispersen Phase charakteristische Eigenschaft, und zwar die Aenderung der elektrischen Ladung unter der Wirkung des Chemismus des betreffenden Lösungsmittels oder infolge der Gegenwart verschiedener Stoffe nicht ein. In Dämpfen haben diese Teilchen vor allem den Charakter von Gasionen. Die durch die Zersetzung der Radium-

emanation entstehenden Teilchen versammeln zwar um sich Dampfteilchen, doch sind diese Konglomerate innerlich, d. h. chemisch, nicht gebunden — es besteht hier weder der eigentliche Solvatisierungsprozeß noch die Bindung mit solbildenden Ionen.

Damit erklärt sich wahrscheinlich der Unterschied zwischen dem Verhalten dieser Konglomerate in Dämpfen und im flüssigen Medium, wo die physikalisch-chemischen Bedingungen, auf welche das entstehende Teilchen stößt, grundverschieden sind (die elektrische Erscheinung, deren Ausdruck die Dielektrizitätskonstante bildet, die unumgängliche Gegenwart fremder Körper, vor allem der Ionen usw.).

Die Teilchen RaA, RaB und RaC in Dämpfen verschiedener Substanzen treten als Gasionen auf, in Lösungen dagegen weisen sie ausgesprochene Eigenschaften der Kolloide auf und sie scheinen dabei im physikalisch-chemischen Gleichgewicht mit einer geringen Menge der wirklich gelösten Teilchen (Ionen) zu sein; dank der ungemeinen Empfindlichkeit der radioaktiven Methoden können diese Ionen unvergleichlich leichter nachgewiesen werden als in gewöhnlichen kolloiden Gebilden.

Ueber die kolloide Natur der γ -Alkaliharzseifen.

Von Ludwig Paul (Straßburg i. E.). (Eingegangen am 5. September 1917.)

Noch weniger als die Kolophoniumsubstanz sind die Harzseifen einer kolloidchemischen Untersuchung unterworfen worden. Das ist auf der einen Seite bedauerlich, weil gerade die Harzseifen oder genauer, die γ -Alkaliharzseifen, eine Reihe kolloidchemischer Fragen, wenn auch nicht zu lösen, so doch eigenartig zu beleuchten vermögen. Auf der anderen Seite ist diese Unterlassung verständlich, weil der Begriff „Harzseife“ durchaus kein feststehender, scharf umgrenzter war und allgemein eine alkalische Lösung darunter verstanden wurde, die durch Behandeln des Kolophoniums mit Soda oder Natronhydrat in der Siedhitze erhalten werden konnte¹⁾.

Die mannigfach zur Verwendung gelangenden rein empirischen Methoden zur Bildung der Harzseife, lassen überall eine klare Vor-

stellung von dem vermissen, was man eigentlich unter „Harzseife“ zu verstehen habe und eine damit in Verbindung stehende Trennung der bei der alkalischen Lösung sich bildenden Substanzen und Herstellung einer einheitlichen und somit der eigentlichen Harzseife.

In Wirklichkeit ist die Natronharzseife und unter Umständen auch die Ammoniakharzseife, eine schmierseifenähnliche Substanz, wie sich solche beim Eintragen von 100 g Kolophonium in eine kochende Lösung von 100 g Soda in 2,5 bis 3 Liter Wasser bildet und beim Erkalten aus der erhaltenen Lösung bis zu 175 Proz. des angewandten Harzes abscheidet²⁾.

Danach kann als „Harzseife“ nur die aus seiner sodaalkalischen Lösung durch einen Ueberschuß von Soda abgeschiedene Substanz angesprochen werden, die sich auf Grund eines bis jetzt noch nicht aufgeklärten Vorganges, aber auf alle Fälle durch die Bildung einer

¹⁾ Zerr und Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation (Dresden 1900), 713/714; Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 91 und 677; Andes, Harzprodukte (Hartlebens Verlag 1905), 358/359.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 21 (1917).